

Ueber sichtbare Dispersion und Refraktionsäquivalente von Salzen in wässriger Lösung und von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität  
zu Rostock

vorgelegt von

**Adolf Kümmel**

aus Dreibergen b. Bützow (Mecklbg.)



---

**Rostock.**

Druck von Eichemeyer & Fett G. m. b. H.

1914.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Fakultät  
zu Rostock.

---

Referent: Herr Professor Dr. A. Heydweiller.

Meinen lieben Eltern!



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

## 1. Einleitung.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. A. Heydweiller im hiesigen physikalischen Institut ausgeführt. Sie befolgt den Zweck, gewissermaßen als Fortsetzung der Arbeiten von E. Rubien<sup>1)</sup>, K. Grufki<sup>2)</sup>, J. Bieker<sup>3)</sup> und G. Limann<sup>4)</sup>, noch vorhandene Lücken auf dem Gebiete der Dispersionsbestimmungen auszufüllen und das vorhandene Material für verschiedene Kationen zu erweitern. Zum andern sollen die Dispersionsbestimmungen dazu benutzt werden, die aus den Beobachtungen berechneten Refraktionsäquivalente auf lange Wellen zu reduzieren, um dadurch eine der Voraussetzungen für die Gültigkeit des Lorenz-Lorentz'schen Ausdrucks des Refraktionsäquivalentes zu schaffen.

Die Untersuchungen geschahen bei der einheitlichen Temperatur von 18° und erstrecken sich auf folgende Salze:

|                                         |                      |
|-----------------------------------------|----------------------|
| Ag NO <sub>3</sub>                      | Cd <sub>1/2</sub> Cl |
| Mg <sub>1/2</sub> Br                    | Cd <sub>1/2</sub> Br |
| Pb <sub>1/2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) | Jn <sub>1/3</sub> Br |
| La <sub>1/3</sub> NO <sub>3</sub>       |                      |

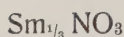
---

1) E. Rubien, Diss., Rostock 1911. Stzgsber. und Abhdlg. der Naturf. Gesellschaft zu Rostock, **3**, p. 397. 1911.

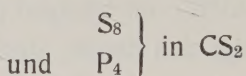
2) K. Grufki, Diss., Rostock 1913.  
Rostocker Ber. **4**<sup>I</sup>, p. 13., **4**<sup>II</sup>, p. 99. 1912.  
Rostocker Ber. **5**<sup>II</sup>, p. 295. 1913.

3) J. Bieker, Diss., Rostock 1913.

4) G. Limann, Diss., Rostock 1914.



Außerdem wurden noch die Lösungen von



untersucht.

## 2. Herstellung, Dichte, und Dissoziationsgrad der Lösungen.

Die Lösungen wurden zum Teil von Herrn Prof. Heydweiller, zum Teil von mir selber aus besten Kahlbaumschen Präparaten hergestellt. Nur das  $\text{TiCl}_3$  wurde von Merck bezogen, und die Lösungen des  $\text{JnBr}_3$  stellte in liebenswürdiger Weise Herr Prof. Thiel in Marburg zur Verfügung. Benutzt wurden von jedem Salz, mit Ausnahme des  $\text{Pb}_{1/2}(\text{CH}_3\text{COO})$ , das nur eine geringe Löslichkeit aufweist, 4 Konzentrationen, und zwar größtenteils ungefähr 0.5, 1, 2 und 4 fach Äq.-Normallösungen. In den meisten Fällen wurde von der konzentriertesten Lösung ausgegangen und die übrigen aus ihr durch Verdünnung nach Volumenverhältnissen bereitet. Gewisse Vorsicht und schnelles Arbeiten erforderte die Herstellung der Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff. Um durch vieles Umgießen entstehende Konzentrationsänderungen möglichst zu vermeiden, wurde jede Lösung einzeln durch Abwägen

in einer Menge von 50 ccm hergestellt. Zu den Phosphorlösungen wurde weißer Phosphor in Stangen von 3 mm verwandt, der vor der Wägung vorsichtig durch Abtrocknen mit Fließpapier von dem anhaftenden Wasser befreit wurde. Da bei längerer Belichtung sich der Schwefel und Phosphor aus den Lösungen wieder abscheiden, wurden die Lösungen in Flaschen aus farbigem Glas aufbewahrt.

Die Dichten sämtlicher Lösungen bestimmte Herr Prof. Heydweiller bei 18° mittels des Senkkörpers nach einem von ihm selber angegebenen Verfahren<sup>1)</sup>.

Konzentration und Dissoziationsgrad wurden nur in einigen Fällen aus bereits vorliegenden Beobachtungsdaten nach dem spez. Gewicht interpoliert, meistens dagegen von Herrn Prof. Heydweiller bestimmt.

Bei einigen Lösungen, die keine sichere Ermittlung des Leitvermögens für unendlich kleine Konzentration gestatteten, sei es wegen Bildung von Komplexionen ( $\text{Jn}_{1/3}\text{Br}$ ,  $\text{Cd}_{1/2}\text{Cl}$  und  $\text{Cd}_{1/3}\text{Br}$ ), sei es wegen starker Hydrolyse ( $\text{Ti}_{1/3}\text{Cl}$  und  $\text{Sn}_{1/4}\text{Cl}$ ) oder Polymerisation ( $\text{S}_8$  in  $\text{CS}_2$  und  $\text{P}_4$  in  $\text{CS}_2$ ) oder sonstiger störender Einflüsse, mußte auf die Bestimmung des Dissoziationsgrades verzichtet werden.

Auf die Bestimmung der Konzentrationen von  $\text{NaS}_{1/2}$ ,  $\text{KS}_{1/2}$ ,  $\text{NaSH}$  und  $\text{KSH}$  wurde besondere Mühe und Sorgfalt verwendet. Einerseits erwiesen sich die Angaben für den Kristallwassergehalt dieser Salze als nur unzulänglich, andererseits sind die Salze sehr hygroskopisch und zerfließen leicht an der Luft, so daß ein Trocknen derselben im Exsiccator auch nicht gerade angebracht erschien. Es war also notwendig, den Prozentgehalt der Ausgangslösungen

---

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys., 30, p. 877. 1909.

auf chemischem Wege zu ermitteln. Zwei Methoden waren es vor allem, die für die quantitative Bestimmung des Schwefelgehaltes in Frage kamen: Die Oxydation der Lösung 1.) mit rauchender Salpetersäure im Bombenrohr bei  $250^{\circ}$  und 2.) mit Wasserstoffsuperoxyd. Letztere Methode ließ sich aber bei den Hydrosulfiden nicht anwenden, weil die Lösungen bei Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  eine milchige Trübung annahmen und sich ganz feiner Schwefel abschied, sodaß man keine Gewähr für vollständige Oxydation hatte. Im folgenden sei der Gang der Analyse beschrieben:

Eine im Wägefläschchen abgewogene Menge, ca. 1.5 bis 4 g, wurde zusammen mit 2 bis 3 ccm rauchender Salpetersäure sorgfältig im Bombenrohr eingeschmolzen und dieses 12 Stunden im Schießofen eingeschlossen und auf  $250^{\circ}$  erhitzt. Die auf diese Weise zum Sulfat oxydierte Lösung wurde vorsichtig aus dem Bombenrohr in eine Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbade zwecks Vertreibung der überschüssigen Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure — aus dem sich alsdann bildenden Königswasser entweicht die Salpetersäure schneller — fast bis zur Trockne eingedampft. Der mit Wasser wieder aufgenommene Rückstand wurde stark mit Salzsäure angesäuert, bis zum Kochen erhitzt und mit siedend heißer Chlorbariumlösung versetzt. Die Flüssigkeit wurde noch einige Zeit nahe am Sieden erhalten, und dann konnte das gebildete Bariumsulfat sich absetzen.

Es ist unbedingt notwendig, die Fällung des Bariumsulfats in der Siedehitze vorzunehmen, sonst geht der Niederschlag durchs Filter, da das in der Kälte abgeschiedene schwefelsaure Barium amorph und äußerst feinpulvrig ist. Der Niederschlag wurde ohne Anwendung der Pumpe

abfiltriert, auf dem Filter mit heißem Wasser gut ausgewaschen und mit dem Filter in einem gewogenen Platintiegel so lange geglüht, bis der Rückstand rein weiß war. Nach dem völligen Erkalten im Exsiccator wurde der Tiegel gewogen.

In derselben Weise verläuft die Bestimmung nach der 2<sup>ten</sup> Methode, nur mit dem Unterschied, daß die Oxydation nicht mit  $\text{HNO}_3$  im Bombenrohr, sondern mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Becherglas vorgenommen wurde. Verwandt wurde zur Oxydation 30prozentiges Merck'sches Wasserstoffsuperoxyd, patentamtlich geschützt unter dem Namen „Perhydrol“.

Der so ermittelte Gehalt an Schwefel wurde dann auf das betreffende Salz umgerechnet.

Die einzelnen quantitativen Analysen seien hier ausführlich wiedergegeben.

### $\text{Na S}_{1/2}$ .

#### Oxydation mit

I.  $\text{HNO}_3$  im Bombenrohr.

II.  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Becherglas.

|                           |             |                           |             |
|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| Wägefläschchen +          |             | Becherglas +              |             |
| Lösung                    | = 9.4860 g  | Lösung                    | = 83.5587 g |
| Wägefläschchen            | = 5.6667 g  | Becherglas                | = 81.0306 g |
| <hr/>                     |             | <hr/>                     |             |
| Gewicht der Lösung        | = 3.8193 g  | Gewicht der Lösung        | = 2.5281 g  |
|                           |             |                           |             |
| Tiegel + $\text{Ba SO}_4$ | = 18.1901 g | Tiegel + $\text{Ba SO}_4$ | = 17.7080 g |
| Tiegel                    | = 16.6799 g | Tiegel                    | = 16.6819 g |
| <hr/>                     |             | <hr/>                     |             |
| $\text{Ba SO}_4$          | = 1.5102 g  | $\text{Ba SO}_4$          | = 1.0261 g  |

$$\text{Ba SO}_4 : \text{S} = 233.44 : 32.07$$

$$1.5102 : \text{S} = 233.44 : 32.07$$

$$\text{S} = 0.2075 \text{ g}$$

$$1.0261 : \text{S} = 233.44 : 32.07$$

$$\text{S} = 0.1410 \text{ g}$$

In 100 g Lösung sind enthalten:

5.432 g Schwefel.

5.576 g Schwefel.

$$\text{Na}_2\text{S} : \text{S} = 78.07 : 32.07$$

$$\text{Na}_2\text{S} : 5.432 = 78.07 : 32.07$$

$$\text{Na}_2\text{S} : 5.576 = 78.08 : 32.07$$

In 100 g Lösung sind enthalten:

13.224 g  $\text{Na}_2\text{S}$

13.573 g  $\text{Na}_2\text{S}$

im Mittel: 13.398 g  $\text{Na}_2\text{S}$ .



Oxydation mit

I.  $\text{HNO}_3$  im Bombenrohr.

II.  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Becherglas.

Wägefläschchen +

Becherglas +

$$\text{Lösung} = 7.2947 \text{ g}$$

$$\text{Lösung} = 79.8380 \text{ g}$$

$$\text{Wägefläschchen} = 5.6684 \text{ g}$$

$$\text{Becherglas} = 78.4799 \text{ g}$$

$$\text{Gewicht der Lösung} = 1.6263 \text{ g}$$

$$\text{Gewicht der Lösung} = 1.3581 \text{ g}$$

$$\text{Tiegel} + \text{Ba SO}_4 = 17.1113 \text{ g}$$

$$\text{Tiegel} + \text{Ba SO}_4 = 17.0207 \text{ g}$$

$$\text{Tiegel} = 16.6886 \text{ g}$$

$$\text{Tiegel} = 16.6799 \text{ g}$$

$$\text{Ba SO}_4 = 0.4227 \text{ g}$$

$$\text{Ba SO}_4 = 0.3408 \text{ g}$$

$$0.4227 : \text{S} = 233.44 : 32.07$$

$$0.3408 : \text{S} = 233.44 : 32.07$$

$$\text{S} = 0.0580 \text{ g}$$

$$\text{S} = 0.0468 \text{ g.}$$

In 100 g Lösung sind enthalten:

3.5706 g Schwefel.

3.4474 g Schwefel.

$$\text{K}_2\text{S} : \text{S} = 110.27 : 32.07$$

$$\text{K}_2\text{S} : 3.5706 = 110.27 : 32.07$$

$$\text{K}_2\text{S} : 3.4474 = 110.27 : 32.07$$

In 100 g Lösung sind enthalten:

12.277 g  $\text{K}_2\text{S}$

11.859 g  $\text{K}_2\text{S}$

im Mittel: 12.068 g  $\text{K}_2\text{S}$ .

# NaSH.

Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  im Bombenrohr.

I.

II.

|                             |             |                             |             |
|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
| Wägefläschchen +            |             | Wägefläschchen +            |             |
| Lösung                      | = 7.9639 g  | Lösung                      | = 8.0733 g  |
| Wägefläschchen              | = 6.2989 g  | Wägefläschchen              | = 5.9387 g  |
| <hr/>                       |             | <hr/>                       |             |
| Gewicht der Lösung          | = 1.6650 g  | Gewicht der Lösung          | = 2.1346 g  |
| Tiegel + $\text{Ba SO}_4$   | = 17.7319 g | Tiegel + $\text{Ba SO}_4$   | = 18.0141 g |
| Tiegel                      | = 16.6824 g | Tiegel                      | = 16.6829 g |
| <hr/>                       |             | <hr/>                       |             |
| $\text{Ba SO}_4$            | = 1.0495 g  | $\text{Ba SO}_4$            | = 1.3312 g  |
| 1.0495 : S = 233.44 : 32.07 |             | 1.3312 : S = 233.44 : 32.07 |             |
| S = 0.1442 g                |             | S = 0.1829 g                |             |

In 100 g Lösung sind enthalten:

8.6594 g Schwefel.

8.5671 g Schwefel.

NaSH : S = 56.08 : 32.07

NaSH : 8.6594 = 56.08 : 32.07    NaSH : 8.5671 = 56.08 : 32.07

In 100 g Lösung sind enthalten:

15.142 g NaSH

14.981 g NaSH

im Mittel: 15.061 g NaSH.

# KSH.

Oxydation mit  $\text{HNO}_3$  im Bombenrohr.

I.

II.

|                    |            |                    |            |
|--------------------|------------|--------------------|------------|
| Wägefläschchen +   |            | Wägefläschchen +   |            |
| Lösung             | = 8.0518 g | Lösung             | = 7.7902 g |
| Wägefläschchen     | = 6.3131 g | Wägefläschchen     | = 6.5249 g |
| <hr/>              |            | <hr/>              |            |
| Gewicht der Lösung | = 1.7387 g | Gewicht der Lösung | = 1.2653 g |

|                             |             |                             |             |
|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
| Tiegel + Ba SO <sub>4</sub> | = 17.9049 g | Tiegel + Ba SO <sub>4</sub> | = 17.5678 g |
| Tiegel                      | = 16.6898 g | Tiegel                      | = 16.6879 g |
| Ba SO <sub>4</sub>          | = 1.2151 g  | Ba SO <sub>4</sub>          | = 0.8799 g  |

$$1.2151 : S = 233.44 : 32.07$$

$$S = 0.1669 \text{ g}$$

$$0.8799 : S = 233.44 : 32.07$$

$$S = 0.1209 \text{ g}$$

In 100 g Lösung sind enthalten:

9.6019 g Schwefel.

9.5534 g Schwefel.

$$\text{KSH} : S = 72.178 : 32.07$$

$$\text{KSH} : 9.6019 = 72.178 : 32.07$$

$$\text{KSH} : 9.5534 = 72.178 : 32.07$$

In 100 g Lösung sind enthalten:

21.608 g KSH

21.507 g KSH

im Mittel: 21.557 g KSH.

Unter Benutzung des Mittelwertes des Prozentgehaltes wurde die Konzentration der Ausgangslösung berechnet nach der bekannten Formel:

$$m = \frac{p \cdot s_{18/4}}{A} 10 ,$$

worin p den Prozentgehalt,  $s_{18/4}$  die Dichte der Lösung bei 18° bezogen auf Wasser von 4° und A das Äquivalentgewicht des gelösten Salzes bedeuten,

und die der verdünnten Lösungen nach der Beziehung:

$$m_1 = \frac{a (s_{18/18})_{m_1}}{b (s_{18/18})_m} \cdot m ,$$

wobei mit

|                            |                      |
|----------------------------|----------------------|
| a das Gewicht              | } der Ausgangslösung |
| m die Konzentration        |                      |
| $(s_{18/18})_m$ die Dichte |                      |

und mit

$$\left. \begin{array}{l} b \text{ das Gewicht} \\ m_1 \text{ die Konzentration} \\ (s_{18/18})_{m_1} \text{ die Dichte} \end{array} \right\} \text{ der betr. verdünnten Lösung}$$

bezeichnet ist.

Zur Berechnung der Konzentration der Lösungen des  $\text{Ti}_{1/3}\text{Cl}$ ,  $\text{Sm}_{1/3}\text{NO}_3$  und  $\text{Th}_{1/4}\text{Cl}$  wurde der Prozentgehalt der Ausgangslösungen von Herrn Prof. Heydweiller auf chemischem Wege ermittelt, und zwar wurden Ti, Sm und Th als Oxyde bestimmt.

### 3. Bestimmung der Brechungskoeffizienten.

Die Brechungskoeffizienten  $n_\alpha$ ,  $n_\beta$ ,  $n_\gamma$  der drei Hauptlinien des Wasserstoffspektrums  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$ ,  $\text{H}_\gamma$  wurden mit einem Refraktometer nach Pulfrich<sup>1)</sup> aus der Fabrik von Zeiss in Jena bestimmt. Was die Methode und die Handhabung des Apparates anbetrifft, so verweise ich dabei auf die Arbeiten von Grufki<sup>2)</sup> und Bieker<sup>3)</sup>. Betonen möchte ich nur nochmals folgendes:

Es wurde peinlichst darauf geachtet, daß das Prisma des Refraktometers und die Wandung des Glaszylinders, in dem sich die Lösung befindet, dieselbe Temperatur hatten wie die Lösung. Nur dadurch ist bei richtiger Einstellung der Wasserstoffröhre die größtmögliche Schärfe der Grenzlinien gewährleistet. Erst wenn der Temperaturzustand längere Zeit ein stationärer war, wurde an die Ablesungen gegangen.

---

1) C. Pulfrich, Ztschr. f. Instrumentenkunde, 7, p. 267. 1893; 9, p. 389. 1895.

2) K. Grufki, Diss., Rostock 1913.

3) J. Bieker, Diss., Rostock 1913.

Bei  $18^{\circ}$  wurden auf jede Linie 4 Einstellungen gemacht, die selten um mehr als 0.5 Minuten von einander abwichen. Diese Abweichungen machen sich jedoch erst in der 5<sup>ten</sup> Dezimale des Brechungskoeffizienten bemerkbar. Bei einzelnen Lösungen, vornehmlich bei den Nitraten, war es wegen geringer Intensität der Linie  $H_{\gamma}$  erforderlich, nach den 4 Beobachtungen für jede der 3 Linien den Glaszylinder mit frischer Lösung zu füllen und auf die violette Linie abermals 4 Einstellungen zu machen. Da einige Lösungen, vor allem die von mir untersuchten Sulfidlösungen und die Silbernitratlösungen, den Metallzylinder stark angreifen, so empfiehlt es sich, mit ganz besonderer Sorgfalt nach jeder Konzentrationsreihe den Metallzylinder und alle übrigen, von der Lösung benetzten Teile zu reinigen. Etwaige Verunreinigungen machen sich sonst sofort geltend bei der Bestimmung der Brechungskoeffizienten für Wasser, die nach jeder Konzentrationsreihe ausgeführt wurde.

Für die Bestimmung der Brechungsexponenten der Lösungen von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff reichte das Refraktometer nach Pulfrich nicht aus, da das Prisma nur gestattete, Brechungskoeffizienten bis zum Betrage von  $n = 1.63203$  zu messen, während bereits die Brechungsexponenten für das Lösungsmittel, den Schwefelkohlenstoff, bei  $18^{\circ}$  die Werte <sup>1)</sup> haben:  $n_{\alpha} = 1.6199$ ,  $n_{\beta} = 1.6541$ ,  $n_{\gamma} = 1.6767$ . Deshalb wurden diese Lösungen in einem Hohlprisma mit einem Spektrometer, dessen Fernrohr eine mikrometrische Schraubeneinstellung besitzt, untersucht. Damit wurden aber die Fehlerquellen erheblich vergrößert, denn einmal hatte man hier keinen Wasserstrom, der das

---

1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 11. Aufl. p. 712. 1910.

Prisma umspülte, und zum andern macht sich der Temperatureinfluß auf den Brechungsindex bei Lösungen in Schwefelkohlenstoff bedeutend stärker bemerkbar als bei wässerigen Lösungen. Nach Kohlrausch <sup>1)</sup> ändert sich der Brechungskoeffizient von  $\text{CS}_2$  in mittleren Temperaturen bei einer Temperaturänderung von  $+1^\circ$  um  $\pm 9$  Einheiten in der 4<sup>ten</sup> Dezimale; es mußte also von vornherein auf die Angabe der 5<sup>ten</sup> Dezimale des Brechungsexponenten verzichtet werden. Die Mikrometerschraube des Spektrometers wurde mehrmals bei  $18^\circ$  unter Einschaltung des mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Prismas, das vorher in einem Bade von  $18^\circ$  gut temperiert war, ausgewertet. Die wiederholten Messungen ergaben, daß 1 Teilstrich auf der Trommel der Mikrometerschraube im Mittel 0.0000359 Einheiten des Brechungsexponenten entsprechen. Wenn man berücksichtigt, daß bei guter Temperierung der Lösungen und des Prismas im Wasserbade die 4 Einstellungen des Fadenkreuzes auf die Linien selten um mehr als 4 Teilstriche von einander abwichen, und daß von den Brechungskoeffizienten nur noch die 4<sup>te</sup> Dezimale angegeben wurde, so darf man wohl mit der erreichten Genauigkeit zufrieden sein.

#### 4. Berechnung der Tabellen.

In Übereinstimmung mit bereits vorhandenem Material sind in den 19 Tabellen, in denen die Resultate der Messungen zusammengestellt sind, folgende Bezeichnungen gewählt:

$s_{18/18}$  = Dichte der Lösung bei  $18^\circ$  bezogen auf Wasser von  $18^\circ$ .

m = Konzentration in gr—Äquivalent pro Liter.

---

1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 11. Aufl. p. 712. 1910.

$\Delta_s = \frac{100}{m} (s_{18/18} - 1)$  der äquivalente, prozentische Dichtezuwachs gegen gleich temperiertes Wasser.

$i = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$  der elektrolytische Dissoziationsgrad bei 18°, definiert durch das Verhältnis von  $\Lambda$ , dem Äquivalentleitvermögen bei gegebener, zu  $\Lambda_0$ , dem bei unendlich kleiner Konzentration.

$\left. \begin{matrix} H_\alpha \\ H_\beta \\ H_\gamma \end{matrix} \right\}$  die 3 Hauptlinien des Wasserstoffspektrums von den Wellenlängen  $\left\{ \begin{matrix} 656.3 \mu\mu \\ 486.1 \mu\mu \\ 434.1 \mu\mu \end{matrix} \right.$

$\left. \begin{matrix} n_\alpha \\ n_\beta \\ n_\gamma \end{matrix} \right\}$  die Werte der zu obigen Linien gehörigen Brechungskoeffizienten beim Übergang von Luft in Lösung von 18°.

$n_0$  der Brechungskoeffizient des Wassers für die betr. Linie.

$n - n_0$  gibt die Differenz zwischen dem Brechungsindex der Lösung und dem des Wassers.

$\Delta_n = \frac{100 (n - n_0)}{m \cdot n_0}$  ist der äquivalente, prozentische, optische Dichtezuwachs der Lösung gegen Wasser von gleicher Temperatur. Die auf diese Weise ermittelten Werte wurden als  $\Delta_n$  „beob.“ in die Tabellen eingetragen.

### Die Differenzen

$\left. \begin{matrix} \Delta_{n_\beta} - \Delta_{n_\alpha} \\ \Delta_{n_\gamma} - \Delta_{n_\alpha} \end{matrix} \right\}$  für die beobachteten Werte der  $\Delta_n$  sind das Maß für die Dispersion der Lösung gegen Wasser.

Bei den Lösungen, die eine Bestimmung des Dissoziationsgrades gestatteten, wurden in einem Cartesianischen Koordinatensystem die  $\Delta_n$  „beob.“ als Ordinaten und die zugehörigen Dissoziationsgrade  $i$  als Abszissen aufgetragen. Die mit großer Annäherung auf einer Geraden liegenden Punkte liefern durch Extrapolation als Schnittpunkte dieser Geraden mit den Ordinaten  $i=0$  und  $i=1$  den optischen Dichtezuwachs  $B_n$  und  $A_n$  für die Molekül- resp. Jonenlösung.

Mit Hilfe dieser Konstanten  $A_n$  und  $B_n$  wurden nach der von A. Heydweiller <sup>1)</sup> angegebenen linearen Beziehung:

$$\Delta_n = B_n + (A_n - B_n) i$$

die Werte von  $\Delta_n$  berechnet und als  $\Delta_n$  „ber.“ in die Tabellen aufgenommen.  $d$  gibt den Unterschied zwischen  $\Delta_n$  „beob.“ und  $\Delta_n$  „ber.“ an; in den meisten Fällen differieren  $\Delta_n$  „beob.“ und  $\Delta_n$  „ber.“ um weniger als 5 Einheiten in der letzten Dezimale.

Aus den beobachteten Werten von  $\Delta_{n\alpha}$  und  $\Delta_{n\beta}$  wurde für die D-Linie das  $\Delta_{nD}$  nach der empirischen Formel:

$$\Delta_{nD} = \Delta_{n\alpha} + (\Delta_{n\beta} - \Delta_{n\alpha}) 0.285$$

berechnet und als  $\Delta_{nD}$  „ber.“ in die Tabellen eingetragen. Obige empirische Formel gilt jedoch nur für wässrige Lösungen; deshalb mußte für die Lösungen in Schwefelkohlenstoff das  $\Delta_{nD}$  in jedem einzelnen Falle aus den beobachteten Werten von  $\Delta_{n\alpha}$  und  $\Delta_{n\beta}$  nach der Wellenlänge interpoliert werden.

---

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **30**, p. 873. 1909.

Die  $\Delta_{rD}$  in den Tabellen bezeichnen die auf die D-Linie bezogenen Refraktionsäquivalente, die nach der von A. Heydweiller<sup>1)</sup> für eine 1-fach Normallösung aufgestellten und von J. Howitz<sup>2)</sup> für eine m-fach Normallösung umgerechneten Formel:

$$\Delta_{rD} = \frac{7}{34} \left\{ 36.30 \Delta_n - 0.16 m \Delta_n^2 + M_1 - 10 \Delta_s \right\}$$

ermittelt werden.

Auch diese Formel hat nur Gültigkeit für wässrige Lösungen, sodaß für die Lösungen in Schwefelkohlenstoff eine neue Berechnung der Konstanten nötig war. In kurzen Zügen sei die Rechnung hier wiedergegeben:

Geht man vom Lorenz-Lorentz'schen Ausdruck für die Refraktion:  $\frac{m}{s} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$  aus, wobei unter m die Masse, s die Dichte und n der Brechungsexponent verstanden ist, so gilt für die Refraktion eines Liters einer m-fachen Normallösung vom spezifischen Gewicht s die Gleichung:

$$\frac{1000 s}{s} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1000 s - m M_1}{s_0} \cdot \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} + \frac{M_1 m}{s_1} \cdot \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}$$

Der Index 0 bezieht sich auf das Lösungsmittel, der Index 1 auf den gelösten Körper vom Äquivalentgewicht  $M_1$ .

Für das Refraktionsäquivalent des gelösten Körpers folgt daraus:

$$\Delta_r = \frac{M_1}{s_1} \cdot \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} = \frac{1}{m} \left[ 1000 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} - \frac{1000 s - m M_1}{s_0} \cdot \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \right]$$

1) A. Heydweiller, Ann. d. Phys. **41**, p. 518. 1913.

2) J. Howitz, Diss., Rostock 1914.

Nun gilt bei  $18^0$  für Schwefelkohlenstoff und Natriumlicht:

$$n_0 = 1.6291$$

$$s_0 = 1.26767,$$

sodaß

$$\frac{1}{s_0} \cdot \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = 0.28035,$$

und es ist ferner:

$$n = n_0 \left( 1 + \frac{m \Delta_n}{100} \right), \quad s = s_0 \left( 1 + \frac{m \Delta_s}{100} \right),$$

also wird:

$$\Delta_{rD} = \frac{1}{m} \left[ 1000 \cdot \frac{n_0^2 \left( 1 + \frac{m \Delta_n}{100} \right)^2 - 1}{n_0^2 \left( 1 + \frac{m \Delta_n}{100} \right)^2 + 2} - 1000 \cdot 0.28035 s_0 \left( 1 + \frac{m \Delta_s}{100} \right) + 0.28035 m M_1 \right],$$

oder anders geschrieben:

$$\Delta_{rD} = \frac{0.28035}{m} \left[ \frac{1000}{0.28035} \cdot \frac{\left( 1 + \frac{m \Delta_n}{100} \right)^2 - \frac{1}{n_0^2}}{\left( 1 + \frac{m \Delta_n}{100} \right)^2 + \frac{2}{n_0^2}} - 1000 s_0 - 10 m s_0 \Delta_s + m M_1 \right]$$

Der in der Klammer [ ] auftretende,  $\Delta_n$  enthaltende Bruch läßt sich in folgende Maclaurin'sche Reihe entwickeln:

$$\frac{(1 + \Delta_{1n})^2 - p}{(1 + \Delta_{1n})^2 + 2p} = f(0) + \frac{\Delta_{1n}}{1!} f'(0) + \frac{\Delta_{1n}^2}{2!} f''(0) + \dots,$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$\frac{m \Delta_n}{100} = \Delta_{1n}, \quad \frac{1}{n_0^2} = p, \quad \frac{2}{n_0^2} = 2p.$$

Die Differentialquotienten berechnen sich zu:

$$f(0) = \frac{1 - p}{1 + 2p} = 0.3554$$

$$f'(0) = \frac{6p}{(1 + 2p)^2} = 0.7352$$

$$f''(0) = \frac{12p^2 - 18p}{(1 + 2p)^3} = -0.9417,$$

sodaß:

$$\Delta_{rD} = 0.28035 \left[ \frac{1000}{0.28035} \left( \frac{f'(0) \Delta_n}{100} + \frac{f''(0) m \Delta_n^2}{100^2 \cdot 2!} \right) - 10 s_0 \Delta_s + M_1 \right]$$

$$\Delta_{rD} = 0.28035 (26.223 \Delta_n - 0.168 m \Delta_n^2 + M_1 - 10 s_0 \Delta_s)$$

Über die in einigen Tabellen auftretenden Größen  $\Delta_{rA}$  und  $\Delta_{rB}$  wird noch in dem letzten Abschnitt dieser Arbeit ausführlich gesprochen werden.

Unter  $\Delta_{n_\infty}$  ist der optische Dichtezuwachs für lange Wellen verstanden. Die für  $\Delta_{n_\infty}$  angegebenen Werte wurden in einer von Herrn Prof. Heydweiller für  $\Delta_{n_\alpha} - \Delta_{n_\infty}$  aus bereits vorliegenden Beobachtungen berechneten Tabelle nach den Mittelwerten von  $\Delta_{n_\gamma} - \Delta_{n_\alpha}$  interpoliert.

Die  $\Delta_{r_\infty}$  bezeichnen die mit Hilfe der  $\Delta_{n_\infty}$  berechneten Refraktionsäquivalente.

Obgleich die Tabelle von Herrn Prof. Heydweiller nur für wässrige Lösungen berechnet ist, wurden doch versuchsweise auch die Refraktionsäquivalente der Lösungen in Schwefelkohlenstoff danach reduziert.

## 5. Ergebnisse.

### 5a) Salzlösungen in Wasser.

Bei allen Lösungen, für die sich der Dissoziationsgrad mit genügender Sicherheit ermitteln ließ, bestätigt sich innerhalb der Konzentrationsgrenzen die lineare Beziehung

$$\Delta_n = B_n + (A_n - B_n) i$$

zwischen Lichtbrechung und Dissoziationsgrad in vollem Umfange.

Jedoch konnte in keinem einzigen Falle eine Parallelität der 3 Schaugeraden, wie Grufki<sup>1)</sup> sie für Salze von Leichtmetallen in den meisten Fällen beobachtet hat, festgestellt werden. Vielmehr zeigen alle Linien untereinander eine deutliche Konvergenz nach der Seite der  $B_n$  zu, und zwar konvergiert in jedem Falle die  $\Delta_{n_\gamma}$  - Linie bedeutend stärker gegen die  $\Delta_{n_\beta}$  - Linie, als es bei dieser gegen die  $\Delta_{n_\alpha}$  - Linie der Fall ist; d. h. also: die Differenz  $A_n - B_n$  wächst mit abnehmender Wellenlänge, was Limann<sup>2)</sup> auch bei färbenden Kationen in Lösung und Lübben<sup>3)</sup> im Ultraviolett als allgemein gültig beobachtet hat. Die Größe der Konvergenz ist verschieden; in zwei Fällen, beim  $Pb_{1/2}(CH_3COO)$

---

1) K. Grufki, Diss., Rostock 1913.

2) G. Limann, Diss., Rostock 1914.

3) C. Lübben, Diss., Rostock 1913.

und  $\text{La}_{1/3}\text{NO}_3$ , sind allerdings die  $\Delta n_\alpha$ - und die  $\Delta n_\beta$ -Linie nahe parallel. Große Abweichungen weist das Silbernitrat auf. Von der nicht vorhandenen Parallelität der Schaugeraden ganz abgesehen, zeigt auch die Dispersion [49; 85] gegen die Dispersionsmittelwerte der von Grufki untersuchten Nitrate mit einwertigem Kation [25; 42] weit größere Werte. Beträchtliche Abweichungen von Grufkis Normalwerten fand auch Limann<sup>1)</sup> für  $\text{CsBr}$  und  $\text{CsNO}_3$  und gibt als Grund hierfür an, daß sehr großes Atomgewicht des Kations wohl nicht ohne Einfluß auf die Dispersion des Anions ist. Das bestätigen die Befunde von Bieker<sup>2)</sup> an  $\text{TlF}$  und  $\text{Tl}(\text{SO}_4)_{1/2}$ ; auch das von mir untersuchte  $\text{Pb}_{1/2}(\text{CH}_3\text{COO})$  zeigt gegenüber den von Bieker bestimmten Werten für die Dispersion des  $\text{Ba}_{1/2}(\text{CH}_3\text{COO})$  über doppelt so große Dispersionswerte.

Die Mittelwerte der in den Tabellen 1 bis 15 angegebenen Größen der Dispersion sind in den Tabellen 18 und 19, noch besonders zusammengestellt. Tabelle 20 gibt eine Übersicht sämtlicher Dispersionswerte aus den Beobachtungen von Grufki, Bieker, Limann und den vorliegenden Messungen. Ein Blick auf diese Tabellen zeigt, daß man wohl sagen kann: Die sichtbare Dispersion hängt bei leichten Kationen nicht merklich vom Kation ab, sondern wird hauptsächlich durch die Natur des Anions bestimmt, wenn man in Betracht zieht, daß die letzte mitgeteilte Stelle der 5<sup>ten</sup> Dezimale des Brechungsexponenten entspricht, die immerhin um einige Einheiten unsicher ist.

Nun zu den Refraktionsäquivalenten! Was die Abhängigkeit des Refraktionsäquivalentes von der Konzentration

---

1) G. Limann, Diss., Rostock 1914.

2) J. Bieker, Diss., Rostock 1913.

anbelangt, so ist man darüber geteilter Meinung. Nach Hallwachs <sup>1)</sup> beeinflussen konstitutive Änderungen Dichte und Lichtbrechung gleichmäßig in der Weise, daß die Refraktionsäquivalente fast ungeändert bleiben. Dinkhauser <sup>2)</sup> hat an einer Reihe von Lösungen nachgewiesen, daß die Refraktionsäquivalente größer werden mit wachsender Verdünnung. Chéneveau <sup>3)</sup> konstatiert nicht solchen Gang, sondern beobachtet bei den Refraktionsäquivalenten sehr vieler Salze ein Maximum. Röhrs <sup>4)</sup> konnte ebenfalls für wässrige, alkoholische und azetonische Lösungen keinen für alle Salze übereinstimmenden Gang des Refraktionsäquivalentes mit der Konzentration feststellen. Howitz <sup>5)</sup> beobachtet bei 71 Salzen, deren Refraktionsäquivalente für Na-Licht zum Teil aus seinen eigenen Beobachtungen, zum Teil aus denen von Rubien <sup>6)</sup> berechnet wurden, in vielen Fällen ein Maximum und zwar nach den kleineren Konzentrationen zu gelegen.

Auch die von mir beobachteten und auf lange Wellen reduzierten Refraktionsäquivalente lassen einen gewissen Gang erkennen. Es tritt bei einigen Lösungen ein Maximum auf, über dessen Lage sich jedoch nichts allgemein Gültiges aussagen läßt. In anderen Fällen wächst dagegen das Refraktionsäquivalent mit zunehmender Konzentration, nur bei wenigen Lösungen nimmt es ab mit wachsender Konzentration. Bei Lösungen mit kleinem  $\Delta n_D$  sind die Abweichungen am kleinsten, so sind z. B. bei den Lösungen

---

1) W. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, p. 1. 1884.

2) J. Dinkhauser, Wien. Sitzgsber. **114**, IIa, p. 1001. 1905.

3) C. Chéneveau, Ann. Chim. Phys. (8), **12**, p. 155, 289. 1907.

4) F. Röhrs, Diss., Rostock 1910.

5) J. Howitz, Diss., Rostock 1914.

6) E. Rubien, Diss., Rostock 1911.

von Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff die Refraktionsäquivalente innerhalb der Genauigkeitsgrenzen dieser Beobachtungen als konstant anzusehen.

Die von mir berechneten Werte von  $\Delta_{nD}$  der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff zeigen gegenüber denen, die sich aus den Beobachtungen von Forch<sup>1)</sup> und Berghoff<sup>2)</sup> ergeben, geringe Abweichungen, die wohl durch Beobachtungsfehler infolge Temperaturschwankungen zu erklären sind.

Da  $\Delta_s$  und  $\Delta_n$  linear vom Dissoziationsgrad abhängen, so liegt es nahe, das Refraktionsäquivalent auch in lineare Beziehung zum Dissoziationsgrad zu setzen. Abweichend von Howitz, der dieser linearen Beziehung noch als Korrektionsglied das in dem Ausdruck für  $\Delta_{rD}$  vorkommende,  $\Delta_n^2$  enthaltende Glied hinzufügt, kann ich die Beziehung für die Darstellung meiner Versuchsergebnisse in der Form benutzen:

$$\Delta_{rD} = \Delta_{rB} + (\Delta_{rA} - \Delta_{rB}) i ,$$

weil das Korrektionsglied für die von mir untersuchten Lösungen unbedeutend und nur für große Werte von  $\Delta_n$  als wesentlich in Betracht kommt. Die aus obiger Beziehung gewonnenen Werte von  $\Delta_{rD}$  sind als  $\Delta_{rD}$  „ber.“ in die Tabellen eingetragen.  $\Delta_{rD}$  „beob.“ und  $\Delta_{rD}$  „ber.“ zeigen gute Übereinstimmung; die Differenzen betragen im Maximum 0.05 Einheiten.

Trägt man die  $i$ -Werte als Abszissen und die zugehörigen  $\Delta_{rD}$ -Werte als Ordinaten auf, so liegen die Punkte mit großer Annäherung auf einer Geraden. In den Punkten  $i = 0$

---

1) C. Forch, Wied. Ann. 8, p. 675. 1902.

2) V. Berghoff, Ztschr. f. phys. Chem., 15, p. 431. 1894.

und  $i = 1$  werden die Ordinaten gleich  $\Delta_{rB}$  resp.  $\Delta_{rA}$ ; d. h. man bekommt in diesen Punkten die Refraktionsäquivalente für die Molekül- resp. Jonenlösung.

Die Differenz  $\Delta_{rA} - \Delta_{rB}$  läßt keine allgemeinen Schlüsse zu, da einmal das Beobachtungsmaterial sehr gering ist — nur bei 6 Lösungen liegen die Dissoziationsgrade vor — und zum andern die konstatierten Unterschiede innerhalb der Fehlergrenze liegen. In einem einzigen Fall, beim  $Pb_{1/2}(CH_3COO)$ , geht der Wert für die Differenz  $\Delta_{rA} - \Delta_{rB}$  über die Grenzen der Beobachtungsfehler hinaus; jedoch liegen bei diesen Lösungen die Dissoziationsgrade sehr nahe beieinander, sodaß die Extrapolation unsicher wird, zumal da auch nur 3 Konzentrationen untersucht wurden.

Howitz fand in den meisten Fällen  $\Delta_{rA} - \Delta_{rB}$  negativ und zieht daraus den Schluß, daß das Refraktionsäquivalent der Jonen kleiner ist als das der Moleküle.

### **5b) Über die zeitliche Änderung der Lichtbrechung infolge chemischer Umwandlungen.**

Eine zeitliche Änderung des Lichtbrechungsvermögens wurde beim Titanchlorid und Zinnchlorid beobachtet. In den folgenden beiden Tabellen sind die Brechungsindices dieser Lösungen zusammengestellt.

**Ti<sub>1/3</sub>Cl.** (Hergestellt am 26. I. 14.)

| Lösung | n <sub>α</sub> | n <sub>β</sub> | n <sub>γ</sub> | untersucht<br>am |
|--------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| 1. {   | 1.33697        | 1.34315        | 1.34652        | 29. I. 14.       |
|        | 1.33682        | 1.34303        | 1.34648        | 20. II. 14.      |
|        | 1.33634        | 1.34253        | 1.34595        | 13. V. 14.       |
| 2. {   | 1.33993        | 1.34623        | 1.34962        | 20. II. 14.      |
|        | 1.33975        | 1.34610        | 1.34963        | 13. V. 14.       |
| 3. {   | 1.34272        | 1.34911        | 1.35297        | 20. II. 14.      |
|        | 1.34313        | 1.34961        | 1.35314        | 13. V. 14.       |
| 4. {   | 1.35451        | 1.36139        | 1.36523        | 20. II. 14.      |
|        | 1.35451        | 1.36139        | 1.36523        | 13. V. 14.       |

**Sn<sub>1/4</sub>Cl.** (Hergestellt am 3. III. 14.)

| Lösung | n <sub>α</sub> | n <sub>β</sub> | n <sub>γ</sub> | untersucht<br>am |
|--------|----------------|----------------|----------------|------------------|
| 1. {   | 1.33703        | 1.34326        | 1.34667        | 3. III. 14.      |
|        | 1.33801        | 1.34424        | 1.34761        | 5. V. 14.        |
| 2. {   | 1.34274        | 1.34920        | 1.35278        | 3. III. 14.      |
|        | 1.34353        | 1.35005        | 1.35364        | 5. V. 14.        |
| 3. {   | 1.35131        | 1.35807        | 1.36184        | 3. III. 14.      |
|        | 1.35234        | 1.35923        | 1.36315        | 5. V. 14.        |
| 4. {   | 1.37093        | 1.37843        | 1.38265        | 3. III. 14.      |
|        | 1.37115        | 1.37871        | 1.38296        | 5. V. 14.        |

Das  $\text{Ti}_{1/3}\text{Cl}$  wurde, wie bereits eingangs erwähnt, als konzentrierte Lösung von Merck bezogen. Alle daraus durch Verdünnung bereiteten Lösungen zeigten mit der Zeit einen ganz plötzlich vor sich gehenden Farbumschlag von violett in nahezu farblos. Diese Entfärbung ging bei den verdünnten Lösungen schon nach wenigen Tagen vor sich, setzte dagegen bei den konzentrierteren Lösungen erst nach 3 bis 4 Monaten ein. Bei den verdünnteren Lösungen trat außerdem noch starke Hydrolyse auf; es bildete sich ein Niederschlag von amorpher weißer Titansäure, der bei Lösung 1 recht beträchtlich, bei Lösung 2 schon weniger stark, bei Lösung 3 äußerst gering und bei Lösung 4 überhaupt nicht mehr zu bemerken war.<sup>1)</sup>

Während das Lichtbrechungsvermögen der beiden verdünntesten Lösungen mit der Zeit abnimmt, und zwar bei der ersten in bedeutend stärkerem Maße als bei der zweiten, zeigen die beiden konzentrierteren Lösungen einen Zuwachs resp. eine Konstanz des Brechungsvermögens.

Ganz anders verhält sich das Zinntetrachlorid, für das Kohlrausch<sup>2)</sup> die zeitliche Änderung des Leitvermögens eingehend untersucht hat. Sämtliche Lösungen zeigen mit der Zeit einen Brechungszuwachs, der bei Lösung 3 am größten und bei Lösung 4 am kleinsten ist. Innerhalb der einzelnen Lösungen wird dieser Zuwachs bei Lösung 1 mit abnehmender Wellenlänge kleiner, bei den andern 3 Lösungen dagegen größer.

---

1) Bei späterer Nachprüfung hat Herr Prof. Heydweiller gefunden, daß eine Umwandlung des Chlorids in das Oxychlorid vorliegt unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes.

2) F. Kohlrausch, Ztschr. f. phys. Chem. **33**, p. 273. 1900.

### 5c) Über das Refraktionsäquivalent des Schwefels und Phosphors.

Extrapoliert man die auf unendliche Wellenlänge reduzierten Refraktionsäquivalente der untersuchten Sulfide und Hydrosulfide für große Verdünnung, so ergeben sich die Werte:

| $\text{NaS}_{1/2}$ | $\text{KS}_{1/2}$ | $\text{NaSH}$ | $\text{KSH}$ |
|--------------------|-------------------|---------------|--------------|
| 6.73               | 7.97              | 12.06         | 13.45        |

Um hieraus das Refraktionsäquivalent für den Schwefel zu bekommen, sind folgende Abzüge<sup>1)</sup> zu machen:

|     |           |
|-----|-----------|
| für | H: 1.47   |
|     | Na: 2.33  |
|     | K: 4.36   |
|     | <hr/>     |
|     | NaH: 3.80 |
|     | KH: 5.83, |

| sodaß | $\text{S}_{1/2}$ | $\text{S}_{1/2}$ | S     | S     |
|-------|------------------|------------------|-------|-------|
|       | 6.73             | 7.97             | 12.06 | 13.45 |
|       | —2.33            | —4.36            | —3.80 | —5.83 |
|       | <hr/>            | <hr/>            | <hr/> | <hr/> |
|       | 4.40             | 3.61             | 8.26  | 7.62  |

Zur Berücksichtigung des chemischen Einflusses des Wassers ist folgende Überlegung nötig:

In jedes Molekül des Salzes tritt ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}$  ein, das sich in  $\text{H} + \text{OH}$  spaltet. [z. B.  $\text{NaS}_{1/2} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{HS}_{1/2}$ ]. Berechnet man aber das Refraktionsäquivalent des Wasser aus:

$$\text{H} + \text{OH} = 1.47 + 2.42 = 3.89$$

und vergleicht es mit dem für  $\text{H}_2\text{O} =$  3.70 ,

<sup>1)</sup> A. Heydweiller, Wied. Ann. 41, p. 522. 1913.

so ergibt sich eine Differenz von 0.19 Einheiten, die vom Refraktionsäquivalent für  $S_{1/2}$  resp. S abzuziehen ist:

|                | $S_{1/2}$                | $S_{1/2}$  | S          | S      |
|----------------|--------------------------|------------|------------|--------|
|                | 4.40                     | 3.61       | 8.26       | 7.62   |
|                | — 0.19                   | — 0.19     | — 0.19     | — 0.19 |
|                | <hr/> 4.21               | <hr/> 3.42 | <hr/>      | <hr/>  |
| auf S bezogen: | 8.42                     | 6.84       | 8.07       | 7.43   |
|                | <hr/> 7.63               | <hr/>      | <hr/> 7.75 | <hr/>  |
|                | <hr/> Mittel: 7.69 <hr/> |            |            |        |

Einen hiermit auffallend gut übereinstimmenden Wert für das Refraktionsäquivalent des Schwefels bekommt man, wenn man  $\Delta_r$  berechnet nach der bekannten Beziehung:

$$\Delta_r = \frac{M}{s} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$$

Setzt man nämlich für die Dielektrizitätskonstante des festen Schwefels den Mittelwert  $\varepsilon = 3.926$  der aus den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommenen Angaben:

|                            |
|----------------------------|
| 3.825 Fellingner           |
| 3.925 W. Schmidt           |
| 4.027 Ficker <sup>1)</sup> |
| <hr/> 3.926                |

und für die Dichte des festen Schwefels die ebenfalls aus den Tabellen von Landolt und Börnstein entlehene Größe:  $s = 2.063$  in obige Gleichung ein, so wird;

$$\Delta_r = \frac{M}{s} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{32.07}{2.063} \cdot \frac{2.926}{5.926} = 7.68$$

---

1) E. Ficker, Diss., Leipzig 1909.

Extrapoliert man ferner das Refraktionsäquivalent des in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefels für große Verdünnung und lange Wellen, so zeigt auch der auf diese Weise erhaltene Wert 7.64 eine gute Übereinstimmung.

Schließlich sei noch erwähnt, daß das für Na-Licht berechnete Refraktionsäquivalent 8.32 von  $S_8$  in  $CS_2$  nur wenig abweicht von dem Wert 8.22, der sich für das auf Na-Licht bezogene Refraktionsäquivalent des gasförmigen Schwefels ergibt.

Man sieht also, daß das Refraktionsäquivalent für den in Schwefelkohlenstoff gelösten Schwefel gewisse Zuverlässigkeit besitzt trotz der in den Lösungen auftretenden Polymerisation, und daß man deswegen auch wohl den Refraktionsäquivalenten für den in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor einiges Vertrauen schenken darf.

## 6. Zusammenfassung.

1. Für 15 wässrige und 2 Lösungen in Schwefelkohlenstoff wurden die Brechungskoeffizienten des Wasserstofflichts bei  $18^\circ$  und für je 4 Konzentrationen bestimmt. Außerdem wurde für alle Lösungen das Refraktionsäquivalent des gelösten Körpers für Na-Licht berechnet und auf lange Wellen reduziert.

2. In den Fällen, wo sich der Dissoziationsgrad bestimmen ließ, bestätigte sich die lineare Beziehung:

$$\Delta_n = B_n + (A_n - B_n) i$$

in vollem Umfange.

3. Die Differenz  $A_n - B_n$  wächst mit abnehmender Wellenlänge, und zwar nimmt  $A_n$  stärker zu als  $B_n$ ; d. h. die Ionen haben größeren Anteil an der Dispersion als die Moleküle.

4. Mit wachsender Konzentration nimmt die auf 1 gr. Äq. bezogene Dispersion meist etwas ab.

5. Das Refraktionsäquivalent zeigt eine geringe Änderung mit der Konzentration und läßt sich mit großer Annäherung als lineare Funktion des Dissoziationsgrades:

$$\Delta_r = \Delta_{r_B} + (\Delta_{r_A} - \Delta_{r_B}) i$$

darstellen.

6. Es wurde die zeitliche Änderung der Lichtbrechung in Folge chemischer Umwandlung der gelösten Körper in einigen Fällen untersucht.

7. Das Refraktionsäquivalent des Schwefels ergibt sich aus den wässrigen Lösungen der Sulfide und Hydrosulfide von K und Na im Mittel ebenso groß, wie aus den Lösungen von  $S_8$  in  $CS_2$ .

Rostock, Physikalisches Institut,  
im Juni 1914.

---

1. AgNO<sub>3</sub>.

| m                | i     | H <sub>α</sub> |                    | H <sub>β</sub> |                    | H <sub>γ</sub> |                    | S <sub>vis</sub> | Δ <sub>s</sub> |
|------------------|-------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|------------------|----------------|
|                  |       | n <sub>α</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>β</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>γ</sub> | n - n <sub>0</sub> |                  |                |
| H <sub>2</sub> O | —     | 1.33141        | —                  | 1.33738        | —                  | 1.34056        | —                  | —                | —              |
| 0.505            | 0.673 | 1.34019        | 0.00878            | 1.34655        | 0.00917            | 1.35005        | 0.00949            | 1.0710           | 14.06          |
| 1.014            | 0.583 | 1.34878        | 0.01737            | 1.35548        | 0.01810            | 1.35918        | 0.01862            | 1.14142          | 13.95          |
| 2.001            | 0.481 | 1.36529        | 0.03388            | 1.35268        | 0.03530            | 1.37687        | 0.03631            | 1.27691          | 13.84          |
| 4.010            | 0.364 | 1.39747        | 0.06606            | 1.40633        | 0.06895            | 1.41137        | 0.07081            | 1.54926          | 13.70          |

| $\Delta n_\infty$ |       | $\Delta n_\alpha$                                     |       |        | $\Delta n_\beta$ |                                                                                  |       | $\Delta n_\gamma$ |       |                                                       | beob.                              |                                     |       |                                                       |       |       |  |       |       |
|-------------------|-------|-------------------------------------------------------|-------|--------|------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------|-------|-------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------|-------|-------|--|-------|-------|
| ber.              |       | beob.                                                 | ber.  | d.     | ber.             | beob.                                                                            | d.    | ber.              | beob. | d.                                                    | $\Delta n_\beta - \Delta n_\alpha$ | $\Delta n_\gamma - \Delta n_\alpha$ |       |                                                       |       |       |  |       |       |
| 1.254             | 15.41 | 1.306                                                 | 1.307 | -0.001 | 1.320            | 15.87                                                                            | 15.92 | -0.05             | 1.358 | 1.358                                                 | $\pm$                              | 1.402                               | 1.398 | +0.004                                                | 0.052 | 0.096 |  |       |       |
| 1.235             | 14.46 | 1.287                                                 | 1.288 | -0.001 | 1.301            | 15.92                                                                            | 15.92 | $\pm$             | 1.336 | 1.337                                                 | -0.001                             | 1.370                               | 1.375 | -0.005                                                | 49    | 83    |  |       |       |
| 1.220             | 15.50 | 1.272                                                 | 1.267 | +0.005 | 1.286            | 15.96                                                                            | 15.91 | +0.05             | 1.319 | 1.315                                                 | +0.004                             | 1.354                               | 1.349 | +0.005                                                | 47    | 82    |  |       |       |
| 1.185             | 15.44 | 1.237                                                 | 1.240 | -0.003 | 1.251            | 15.90                                                                            | 15.90 | $\pm$             | 1.286 | 1.289                                                 | -0.003                             | 1.317                               | 1.320 | -0.003                                                | 49    | 80    |  |       |       |
|                   |       | $A_n = 1.376$<br>$B_n = 1.164$<br>$A_n - B_n = 0.212$ |       |        |                  | $\Delta r_A = 15.94$<br>$\Delta r_B = 15.89$<br>$\Delta r_A - \Delta r_B = 0.05$ |       |                   |       | $A_n = 1.430$<br>$B_n = 1.209$<br>$A_n - B_n = 0.221$ |                                    |                                     |       | $A_n = 1.482$<br>$B_n = 1.227$<br>$A_n - B_n = 0.255$ |       |       |  | 0.049 | 0.085 |

# 2. Mg<sub>12</sub> Br.

Kümmel.

|                  |       | H <sub>α</sub> |                    | H <sub>β</sub> |                    | H <sub>γ</sub> |                    |
|------------------|-------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| m                | i     | n <sub>α</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>β</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>γ</sub> | n - n <sub>0</sub> |
| H <sub>2</sub> O | —     | 1.33143        | —                  | 1.33736        | —                  | 1.34057        | —                  |
| 0.5017           | 0.654 | 1.33920        | 0.00777            | 1.34555        | 0.00819            | 1.34915        | 0.00852            |
| 1.002            | 0.582 | 1.34670        | 0.01527            | 1.35338        | 0.01602            | 1.35718        | 0.01661            |
| 2.012            | 0.486 | 1.36154        | 0.03011            | 1.36893        | 0.03157            | 1.37310        | 0.03266            |
| 4.017            | 0.339 | 1.39011        | 0.05868            | 1.39881        | 0.06145            | 1.40381        | 0.06324            |

|         |       | S <sub>12,13</sub> |       | Δs      |       |
|---------|-------|--------------------|-------|---------|-------|
| —       | —     | —                  | —     | —       | —     |
| 1.03833 | 7.640 | 1.07586            | 7.571 | 1.15006 | 7.458 |
| 1.29523 | 7.350 |                    |       |         |       |

| $\Delta n_{\infty} \quad \Delta r_{\infty}$ |       | $\Delta n_{\alpha}$                                                               |       | $\Delta n_{\beta}$                       |       | $\Delta n_{\gamma}$                       |       | beob. |       |       |        |       |       |        |       |       |
|---------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|------------------------------------------|-------|-------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| ber.                                        |       | beob.                                                                             | ber.  | d.                                       | ber.  | beob.                                     | d.    | ber.  | d.    |       |        |       |       |        |       |       |
| 1.108                                       | 11.50 | 1.163                                                                             | 1.161 | +0.002                                   | 1.178 | 12.02                                     | 12.04 | -0.02 | 1.221 | 1.218 | +0.003 | 1.266 | 1.262 | +0.004 | 0.058 | 0.103 |
| 1.090                                       | 11.55 | 1.145                                                                             | 1.146 | -0.001                                   | 1.170 | 12.07                                     | 12.04 | +0.03 | 1.194 | 1.197 | -0.003 | 1.237 | 1.241 | -0.004 | 49    | 92    |
| 1.069                                       | 11.53 | 1.124                                                                             | 1.126 | -0.002                                   | 1.139 | 12.05                                     | 12.03 | +0.02 | 1.173 | 1.175 | -0.002 | 1.211 | 1.213 | -0.002 | 49    | 87    |
| 1.042                                       | 11.49 | 1.097                                                                             | 1.096 | +0.001                                   | 1.112 | 12.01                                     | 12.03 | -0.02 | 1.144 | 1.142 | +0.002 | 1.174 | 1.171 | +0.003 | 47    | 77    |
| An = 1.233<br>Bn = 1.026<br>An-Bn = 0.207   |       | $\Delta r_A = 12.05$<br>$\Delta r_B = 12.02$<br>$\Delta r_A - \Delta r_B = 0.229$ |       | An = 1.293<br>Bn = 1.064<br>An-Bn = 0.03 |       | An = 1.362<br>Bn = 1.073<br>An-Bn = 0.289 |       | 0.051 |       | 0.090 |        |       |       |        |       |       |

### 3. $\text{Pb}_{1/2}(\text{CH}_3\text{COO})$ .

| $H_\alpha$           |       |            | $H_\beta$ |           |           | $H_\gamma$ |           |                       |
|----------------------|-------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------------------|
| m                    | i     | $n_\alpha$ | $n - n_0$ | $n_\beta$ | $n - n_0$ | $n_\gamma$ | $n - n_0$ | $S_{1/18}$ $\Delta_s$ |
| $\text{H}_2\text{O}$ | —     | 1.33141    | —         | 0.33736   | —         | 1.34054    | —         | —                     |
| 0.4971               | 0.106 | 1.34030    | 0.00889   | 1.34665   | 0.00929   | 1.35016    | 0.00962   | 1.05896               |
| 0.9725               | 0.070 | 1.34864    | 0.01723   | 1.35537   | 0.01801   | 1.35913    | 0.01859   | 1.1145                |
| 2.006                | 0.040 | 1.36665    | 0.03524   | 1.37417   | 0.03681   | 1.37843    | 0.03789   | 1.2333                |

| $\Delta n_\infty$                                     |       | $\Delta n_\alpha$                                                                 |        | $\Delta n_\beta$                                      |       | $\Delta n_\gamma$                                     |       | beob.                              |                                     |
|-------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------|-------|------------------------------------|-------------------------------------|
| ber.                                                  |       | ber.                                                                              | d.     | ber.                                                  | d.    | ber.                                                  | d.    | $\Delta n_\beta - \Delta n_\alpha$ | $\Delta n_\gamma - \Delta n_\alpha$ |
| 1.286                                                 | 18.65 | 1.343                                                                             | ±      | 1.357                                                 | 19.19 | 1.441                                                 | 1.443 | 0.051                              | 0.098                               |
| 1.273                                                 | 18.68 | 1.331                                                                             | +0.001 | 1.346                                                 | 19.24 | 1.426                                                 | 1.424 | 54                                 | 95                                  |
| 1.262                                                 | 18.77 | 1.319                                                                             | ±      | 1.334                                                 | 19.31 | 1.409                                                 | 1.409 | 52                                 | 90                                  |
| $A_n = 1.668$<br>$B_n = 1.305$<br>$A_n - B_n = 0.363$ |       | $\Delta r_A = 17.93$<br>$\Delta r_B = 19.34$<br>$\Delta r_A - \Delta r_B = -1.41$ |        | $A_n = 1.721$<br>$B_n = 1.358$<br>$A_n - B_n = 0.363$ |       | $A_n = 1.899$<br>$B_n = 1.389$<br>$A_n - B_n = 0.510$ |       | 0.052 0.094                        |                                     |

4.  $\text{La}_{1/3}\text{NO}_3$ .

| $H_\alpha$           |       |            | $H_\beta$ |           |            | $H_\gamma$ |             |            |
|----------------------|-------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-------------|------------|
| m                    | i     | $n_\alpha$ | $n_\beta$ | $n - n_0$ | $n_\gamma$ | $n - n_0$  | $S_{18/18}$ | $\Delta_s$ |
| $\text{H}_2\text{O}$ | —     | 1.33137    | 1.33734   | —         | 1.34048    | —          | —           | —          |
| 0.5021               | 0.586 | 1.33940    | 0.34565   | 0.00831   | 1.34916    | 0.00868    | 1.04819     | 9.598      |
| 1.004                | 0.484 | 1.34697    | 0.01560   | 0.01612   | 1.35719    | 0.01671    | 1.09549     | 9.511      |
| 2.091                | 0.338 | 1.36283    | 1.36994   | 0.03146   | 1.37387    | 0.03339    | 1.19488     | 9.320      |
| 4.016                | 0.177 | 1.38887    | 1.39690   | 0.05750   | 1.40136    | 0.06088    | 1.3655      | 9.101      |

| $\Delta n_\infty$ |                    | $\Delta n_\alpha$                                     |       | $\Delta n_D$                                                                     |       | $\Delta r_D$                                          |       | $\Delta n_\beta$                                      |       | $\Delta n_\gamma$ |        | beob. |       |        |       |       |
|-------------------|--------------------|-------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------|-------|-------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| ber.              |                    | beob.                                                 | ber.  | d.                                                                               | ber.  | beob.                                                 | d.    | ber.                                                  | beob. | d.                | ber.   | beob. | d.    |        |       |       |
| 1.156             | 11.17              | 1.201                                                 | 1.203 | -0.002                                                                           | 1.211 | 11.57                                                 | 11.60 | -0.03                                                 | 1.237 | 1.238             | -0.001 | 1.290 | 1.287 | +0.003 | 0.036 | 0.089 |
| 1.121             | 11.04 <sub>5</sub> | 1.166                                                 | 1.171 | -0.005                                                                           | 1.176 | 11.44 <sub>5</sub>                                    | —     | —                                                     | 1.201 | 1.206             | -0.005 | 1.242 | 1.247 | -0.005 | 35    | 76    |
| 1.086             | 11.15              | 1.131                                                 | 1.125 | +0.006                                                                           | 1.141 | 11.55                                                 | 11.53 | +0.02                                                 | 1.166 | 1.161             | +0.005 | 1.191 | 1.190 | +0.001 | 35    | 60    |
| 1.030             | 11.09 <sub>5</sub> | 1.075                                                 | 1.074 | +0.001                                                                           | 1.085 | 11.49 <sub>5</sub>                                    | 11.50 | -0.00 <sub>5</sub>                                    | 1.109 | 1.109             | ±      | 1.131 | 1.129 | +0.002 | 34    | 56    |
|                   |                    | $A_n = 1.334$<br>$B_n = 1.019$<br>$A_n - B_n = 0.315$ |       | $\Delta r_A = 11.70$<br>$\Delta r_B = 11.45$<br>$\Delta r_A - \Delta r_B = 0.25$ |       | $A_n = 1.369$<br>$B_n = 1.054$<br>$A_n - B_n = 0.315$ |       | $A_n = 1.448$<br>$B_n = 1.060$<br>$A_n - B_n = 0.388$ |       |                   |        | 0.035 |       | 0.070  |       |       |

ω\*

5.  $\text{Sm}_{1/3}\text{NO}_3$ .

| m                    |       | $H_\alpha$ |            | $H_\beta$ |           | $H_\gamma$ |            | $S_{\text{ref}}^{118}$ | $\Delta_s$ |
|----------------------|-------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|------------------------|------------|
|                      |       | i          | $n_\alpha$ | $n - n_0$ | $n_\beta$ | $n - n_0$  | $n_\gamma$ |                        |            |
| $\text{H}_2\text{O}$ | —     | —          | 1.33140    | —         | 1.33735   | —          | 1.34057    | —                      | —          |
| 0.6903               | 0.578 |            | 1.34145    | 0.01005   | 1.34782   | 0.01047    | 1.35129    | 1.05634                | 8.162      |
| 1.046                | 0.521 |            | 1.34642    | 0.01502   | 1.35295   | 0.01560    | 1.35654    | 1.08488                | 8.115      |
| 2.055                | 0.396 |            | 1.35984    | 0.02844   | 1.36690   | 0.02955    | 1.37085    | 1.16285                | 7.925      |
| 2.938                | 0.312 |            | 1.37114    | 0.03974   | 1.37860   | 0.04125    | 1.38281    | 1.22968                | 7.818      |

| $\Delta n_\infty$                           |       | $\Delta n_\alpha$                                                                 |       |        | $\Delta r_D$                                |       |       | $\Delta n_\beta$                            |       |       | $\Delta n_\gamma$  |       |       | beob.                              |                                     |       |
|---------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|---------------------------------------------|-------|-------|---------------------------------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| ber.                                        |       | beob.                                                                             | ber.  | d.     | ber.                                        | beob. | d.    | ber.                                        | beob. | d.    | ber.               | beob. | d.    | $\Delta n_\beta - \Delta n_\alpha$ | $\Delta n_\gamma - \Delta n_\alpha$ |       |
| 1.054                                       | 14.13 | 1.094                                                                             | 1.095 | -0.001 | 1.103                                       | 14.50 | 14.47 | +0.03                                       | 1.134 | 1.133 | +0.001             | 1.158 | 1.159 | -0.001                             | 0.040                               | 0.064 |
| 1.039                                       | 14.11 | 1.079                                                                             | 1.078 | +0.001 | 1.088                                       | 14.47 | 14.49 | -0.02                                       | 1.115 | 1.115 | $\pm$              | 1.139 | 1.139 | $\pm$                              | 36                                  | 60    |
| 0.999                                       | 14.17 | 1.039                                                                             | 1.040 | -0.001 | 1.049                                       | 14.53 | 14.53 | $\pm$                                       | 1.075 | 1.076 | -0.001             | 1.099 | 1.099 | $\pm$                              | 36                                  | 60    |
| 0.976                                       | 14.19 | 1.016                                                                             | 1.015 | +0.001 | 1.026                                       | 14.55 | 14.55 | $\pm$                                       | 1.050 | 1.049 | +0.001             | 1.072 | 1.072 | $\pm$                              | 34                                  | 56    |
| An = 1.222<br>Bn = 0.922<br>An - Bn = 0.300 |       | $\Delta r_A = 14.33$<br>$\Delta r_B = 14.65$<br>$\Delta r_A - \Delta r_B = -0.32$ |       |        | An = 1.267<br>Bn = 0.950<br>An - Bn = 0.317 |       |       | An = 1.297<br>Bn = 0.970<br>An - Bn = 0.327 |       |       | 0.036 <sub>5</sub> |       | 0.060 |                                    |                                     |       |

# 6. Th<sub>14</sub>Cl.

— 37 —

| H <sub><math>\alpha</math></sub> |       |                                  | H <sub><math>\beta</math></sub> |                                 |                    | H <sub><math>\gamma</math></sub> |                    |            |
|----------------------------------|-------|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|------------|
| m                                | i     | n <sub><math>\alpha</math></sub> | n - n <sub>0</sub>              | n <sub><math>\beta</math></sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub><math>\gamma</math></sub> | n - n <sub>0</sub> | $\Delta_s$ |
| H <sub>2</sub> O                 | —     | 1.33140                          | —                               | 1.33735                         | —                  | 1.34057                          | —                  | —          |
| 0.4942                           | 0.679 | 1.33896                          | 0.00756                         | 1.34519                         | 0.00784            | 1.34862                          | 0.00805            | 1.04309    |
| 0.977                            | 0.602 | 1.34620                          | 0.01480                         | 1.35256                         | 0.01521            | 1.35622                          | 0.01565            | 1.08480    |
| 1.954                            | 0.496 | 1.36045                          | 0.02905                         | 1.36734                         | 0.02999            | 1.37121                          | 0.03064            | 1.16812    |
| 3.925                            | 0.337 | 1.38789                          | 0.05649                         | 1.39563                         | 0.05828            | 1.39995                          | 0.05938            | 1.33265    |
|                                  |       |                                  |                                 |                                 |                    |                                  |                    | 8.475      |

| $\Delta n_\infty$ |      | $\Delta n_\alpha$                |               | $\Delta n_\beta$ |      | $\Delta n_\gamma$ |       | beob.                              |                                     |
|-------------------|------|----------------------------------|---------------|------------------|------|-------------------|-------|------------------------------------|-------------------------------------|
| ber.              |      | ber.                             | d.            | ber.             | d.   | ber.              | d.    | $\Delta n_\beta - \Delta n_\alpha$ | $\Delta n_\gamma - \Delta n_\alpha$ |
| 1.111             | 9.57 | 1.149                            | 1.150 - 0.001 | 1.160            | 9.95 | 9.93              | +0.02 | 1.186                              | 1.185 + 0.001                       |
| 1.100             | 9.53 | 1.138                            | 1.136 + 0.002 | 1.146            | 9.91 | 9.92              | -0.01 | 1.164                              | 1.168 - 0.004                       |
| 1.078             | 9.51 | 1.116                            | 1.115 + 0.001 | 1.125            | 9.89 | 9.91              | -0.02 | 1.147                              | 1.145 + 0.002                       |
| 1.043             | 9.56 | 1.081                            | 1.082 - 0.001 | 1.089            | 9.94 | 9.93              | +0.01 | 1.110                              | 1.109 + 0.001                       |
| An = 1.218        |      | $\Delta r_A = 9.94$              |               | An = 1.257       |      | An = 1.298        |       | 0.037                              |                                     |
| Bn = 1.013        |      | $\Delta r_B = 9.91$              |               | Bn = 1.034       |      | Bn = 1.041        |       | 26                                 |                                     |
| An - Bn = 0.205   |      | $\Delta r_A - \Delta r_B = 0.03$ |               | An - Bn = 0.223  |      | An - Bn = 0.257   |       | 31                                 |                                     |
|                   |      |                                  |               |                  |      |                   |       | 29                                 |                                     |
|                   |      |                                  |               |                  |      |                   |       | 0.031                              |                                     |
|                   |      |                                  |               |                  |      |                   |       | 0.066                              |                                     |
|                   |      |                                  |               |                  |      |                   |       | 57                                 |                                     |
|                   |      |                                  |               |                  |      |                   |       | 53                                 |                                     |
|                   |      |                                  |               |                  |      |                   |       | 47                                 |                                     |





9. Cd<sub>1/2</sub>Cl.

| m                | H <sub>α</sub> |                    | H <sub>β</sub> |                    | H <sub>γ</sub> |                    | S <sub>18,18</sub> | Δs   |
|------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------------|------|
|                  | n <sub>α</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>β</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>γ</sub> | n - n <sub>0</sub> |                    |      |
| H <sub>2</sub> O | 1.33141        | —                  | 1.33737        | —                  | 1.34057        | —                  | —                  | —    |
| 0.495            | 1.33803        | 0.00662            | 1.34426        | 0.00689            | 1.34767        | 0.00710            | 1.0392             | 7.91 |
| 0.996            | 1.34456        | 0.01315            | 1.35100        | 0.01363            | 1.35459        | 0.01402            | 1.0780             | 7.83 |
| 1.992            | 1.35717        | 0.02576            | 1.36403        | 0.02666            | 1.36791        | 0.02734            | 1.1544             | 7.75 |
| 3.972            | 1.38187        | 0.05046            | 1.38966        | 0.05229            | 1.39400        | 0.05343            | 1.3022             | 7.61 |

| Δn <sub>∞</sub><br>ber. | Δr <sub>∞</sub> | Δn <sub>α</sub><br>beob. | Δn <sub>β</sub><br>ber. | Δr <sub>0</sub><br>beob. | Δn <sub>β</sub><br>beob. | Δn <sub>γ</sub><br>beob. | Δn <sub>β</sub> - Δn <sub>α</sub> | beob. | Δn <sub>γ</sub> - Δn <sub>α</sub> |
|-------------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|
| 0.968                   | 9.81            | 1.004                    | 1.013                   | 10.16                    | 1.036                    | 1.069                    | 0.032                             | 0.065 |                                   |
| 0.954                   | 9.85            | 0.992                    | 1.001                   | 10.20                    | 1.023                    | 1.050                    | 31                                | 58    |                                   |
| 0.934                   | 9.83            | 0.972                    | 0.981                   | 10.18                    | 1.001                    | 1.024                    | 29                                | 52    |                                   |
| 0.917                   | 9.95            | 0.955                    | 0.964                   | 10.30                    | 0.984                    | 1.003                    | 29                                | 48    |                                   |
|                         |                 |                          |                         |                          |                          |                          | 0.030                             | 0.056 |                                   |

10. Cd<sub>1/2</sub>Br.

| m                | H <sub>α</sub> |                    | H <sub>β</sub> |                    | H <sub>γ</sub> |                    | S <sub>1/18</sub> | Δ <sub>s</sub> |
|------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|-------------------|----------------|
|                  | n <sub>α</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>β</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>γ</sub> | n - n <sub>0</sub> |                   |                |
| H <sub>2</sub> O | 1.33139        | —                  | 1.33736        | —                  | 1.34057        | —                  | —                 | —              |
| 0.4882           | 1.33956        | 0.00817            | 1.34596        | 0.00860            | 1.34947        | 0.00890            | 1.0571            | 11.70          |
| 1.008            | 1.34851        | 0.01712            | 1.35528        | 0.01792            | 1.35907        | 0.01850            | 1.1667            | 11.58          |
| 2.018            | 1.36514        | 0.03375            | 1.37270        | 0.03534            | 1.37702        | 0.03645            | 1.2308            | 11.44          |
| 3.995            | 1.39766        | 0.06627            | 1.40688        | 0.06952            | 1.41216        | 0.07159            | 1.4493            | 11.32          |

| Δn <sub>∞</sub><br>ber. | Δr <sub>∞</sub> | Δn <sub>α</sub><br>beob. | Δn <sub>D</sub><br>ber. | Δr <sub>D</sub><br>beob. | Δn <sub>β</sub><br>beob. | Δn <sub>γ</sub><br>beob. | Δn <sub>β</sub> - Δn <sub>α</sub> | beob. | Δn <sub>γ</sub> - Δn <sub>α</sub> |
|-------------------------|-----------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------------|-------|-----------------------------------|
| 1.201                   | 12.82           | 1.257                    | 1.272                   | 13.41                    | 1.317                    | 1.360                    | 0.060                             | 0.103 |                                   |
| 1.219                   | 13.13           | 1.275                    | 1.290                   | 13.72                    | 1.329                    | 1.369                    | 54                                | 94    |                                   |
| 1.200                   | 13.34           | 1.256                    | 1.281                   | 13.93                    | 1.310                    | 1.347                    | 54                                | 91    |                                   |
| 1.190                   | 13.41           | 1.246                    | 1.271                   | 14.00                    | 1.300                    | 1.337                    | 54                                | 91    |                                   |
|                         |                 |                          |                         |                          |                          |                          | 0.054                             | 0.092 |                                   |







14. NaSH.

| m                | H <sub>α</sub> |                    | H <sub>β</sub> |                    | H <sub>γ</sub> |                    |
|------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
|                  | n <sub>α</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>β</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>γ</sub> | n - n <sub>0</sub> |
| H <sub>2</sub> O | 1.33145        | —                  | 1.33737        | —                  | 1.34059        | —                  |
| 0.3601           | 1.33735        | 0.00590            | 0.34380        | 0.00643            | 1.34735        | 0.00676            |
| 0.7309           | 1.34330        | 0.01185            | 1.35018        | 0.01281            | 1.35394        | 0.01335            |
| 1.474            | 1.35520        | 0.02375            | 1.36288        | 0.02551            | 1.36717        | 0.02658            |
| 2.949            | 1.37801        | 0.04656            | 1.38684        | 0.04947            | 1.39205        | 0.05146            |

| $\Delta n_{\infty}$<br>ber. | $\Delta r_{\infty}$ | $\Delta n_{\alpha}$<br>beob. | $\Delta n_D$<br>ber. | $\Delta r_D$<br>beob. | $\Delta n_{\beta}$<br>beob. | $\Delta n_{\gamma}$<br>beob. | beob.                                  |                                         |
|-----------------------------|---------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                             |                     |                              |                      |                       |                             |                              | $\Delta n_{\beta} - \Delta n_{\alpha}$ | $\Delta n_{\gamma} - \Delta n_{\alpha}$ |
| 1.153                       | 12.38               | 1.231                        | 1.256                | 13.15                 | 1.335                       | 1.400                        | 0.104                                  | 0.169                                   |
| 1.140                       | 12.46               | 1.218                        | 1.243                | 13.23                 | 1.310                       | 1.362                        | 92                                     | 144                                     |
| 1.132                       | 12.66               | 1.210                        | 1.235                | 13.43                 | 1.294                       | 1.345                        | 84                                     | 135                                     |
| 1.108                       | 12.71               | 1.186                        | 1.211                | 13.48                 | 1.254                       | 1.302                        | 68                                     | 116                                     |
|                             |                     |                              |                      |                       |                             |                              | 0.087                                  | 0.141                                   |

15. KSH.

| m      | $H_\alpha$ |           | $H_\beta$ |           | $H_\gamma$ |           | $S_{18/18}$ | $\Delta_s$ |
|--------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-------------|------------|
|        | $n_\alpha$ | $n - n_0$ | $n_\beta$ | $n - n_0$ | $n_\gamma$ | $n - n_0$ |             |            |
| $H_2O$ | 1.33143    | —         | 1.33736   | —         | 1.34057    | —         | —           | —          |
| 0.4222 | 1.33834    | 0.00691   | 1.34475   | 0.00739   | 1.34839    | 0.00782   | 1.02003     | 4.744      |
| 0.8539 | 1.34534    | 0.01391   | 1.35220   | 0.01484   | 1.35613    | 0.01556   | 1.03995     | 4.678      |
| 1.711  | 1.35899    | 0.02756   | 1.36651   | 0.02915   | 1.37141    | 0.03084   | 1.07756     | 4.533      |
| 3.427  | 1.38482    | 0.05339   | 1.39380   | 0.05644   | 1.39973    | 0.05916   | 1.14901     | 4.348      |

| $\Delta n_\infty$ | $\Delta r_\infty$ | $\Delta n_\alpha$ | $\Delta n_D$ | $\Delta r_D$ | $\Delta n_\beta$ | $\Delta n_\gamma$ | beob.                              |                                     |
|-------------------|-------------------|-------------------|--------------|--------------|------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| ber.              |                   | beob.             | ber.         | beob.        | beob.            | beob.             | $\Delta n_\beta - \Delta n_\alpha$ | $\Delta n_\gamma - \Delta n_\alpha$ |
| 1.154             | 13.72             | 1.229             | 1.249        | 14.41        | 1.309            | 1.382             | 0.080                              | 0.153                               |
| 1.148             | 13.77             | 1.223             | 1.243        | 14.46        | 1.299            | 1.359             | 76                                 | 136                                 |
| 1.135             | 13.94             | 1.210             | 1.230        | 14.63        | 1.274            | 1.345             | 64                                 | 135                                 |
| 1.095             | 13.95             | 1.170             | 1.190        | 14.64        | 1.234            | 1.288             | 62                                 | 118                                 |
|                   |                   |                   |              |              |                  |                   | 0.070 <sub>5</sub>                 | 0.133                               |

16.  $S_8$  in  $CS_2$ .

| m      | $H_a$  |           | $H_\beta$ |           | $H_\gamma$ |           | $S^{w/18}$ | $\Delta_s$ |
|--------|--------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|------------|
|        | $n_a$  | $n - n_0$ | $n_\beta$ | $n - n_0$ | $n_\gamma$ | $n - n_0$ |            |            |
| $CS_2$ | 1.6199 | —         | 1.6541    | —         | 1.6767     | —         | 1.26767    | —          |
| 0.503  | 1.6228 | 0.0029    | 1.6574    | 0.0033    | 1.6802     | 0.0035    | 1.27371    | 0.947      |
| 1.004  | 1.6257 | 0.0058    | 1.6606    | 0.0065    | 1.6838     | 0.0071    | 1.27970    | 0.945      |
| 2.016  | 1.6316 | 0.0117    | 1.6673    | 0.0132    | 1.6913     | 0.0146    | 1.29217    | 0.958      |
| 4.041  | 1.6434 | 0.0235    | 1.6806    | 0.0265    | 1.7057     | 0.0290    | 1.31545    | 0.933      |

| $\Delta n_\infty$<br>ber. | $\Delta n_\infty$ | $\Delta n_a$<br>beob. | $\Delta n_D$<br>ber. | $\Delta r_D$<br>beob. | $\Delta n_\beta$<br>beob. | $\Delta n_\gamma$<br>beob. | $\Delta n_\beta - \Delta n_a$ | beob.             | $\Delta n_\gamma - \Delta n_a$ |
|---------------------------|-------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|-------------------|--------------------------------|
| 0.31 <sub>3</sub>         | 7.93              | 0.35 <sub>6</sub>     | 0.36 <sub>6</sub>    | 8.31                  | 0.39 <sub>7</sub>         | 0.41 <sub>8</sub>          | 0.03 <sub>9</sub>             | 0.06 <sub>0</sub> |                                |
| 0.31 <sub>4</sub>         | 7.94              | 0.35 <sub>7</sub>     | 0.36 <sub>7</sub>    | 9.32                  | 0.39 <sub>2</sub>         | 0.42 <sub>2</sub>          | 3 <sub>5</sub>                | 6 <sub>5</sub>    |                                |
| 0.31 <sub>5</sub>         | 7.94              | 0.35 <sub>8</sub>     | 0.36 <sub>8</sub>    | 8.32                  | 0.39 <sub>6</sub>         | 0.43 <sub>3</sub>          | 3 <sub>8</sub>                | 7 <sub>4</sub>    |                                |
| 0.31 <sub>7</sub>         | 7.94              | 0.36 <sub>0</sub>     | 0.37 <sub>0</sub>    | 8.32                  | 0.39 <sub>6</sub>         | 0.42 <sub>8</sub>          | 3 <sub>6</sub>                | 6 <sub>8</sub>    |                                |
|                           |                   |                       |                      |                       |                           |                            | 0.03 <sub>7</sub>             | 0.06 <sub>7</sub> |                                |

17. P<sub>4</sub> in CS<sub>2</sub>.

| m               | H <sub>α</sub> |                    | H <sub>β</sub> |                    | H <sub>γ</sub> |                    | S <sub>18</sub> | Δ <sub>s</sub>    |
|-----------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|-----------------|-------------------|
|                 | n <sub>α</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>β</sub> | n - n <sub>0</sub> | n <sub>γ</sub> | n - n <sub>0</sub> |                 |                   |
| CS <sub>2</sub> | 1.6199         | —                  | 1.6541         | —                  | 1.6767         | —                  | 1.26767         | —                 |
| 0.5018          | 1.6229         | 0.0030             | 1.6576         | 0.0035             | 1.6806         | 0.0039             | 1.27197         | 0.67 <sub>7</sub> |
| 1.003           | 1.6260         | 0.0061             | 1.6611         | 0.0070             | 1.6846         | 0.0079             | 1.27672         | 0.711             |
| 2.000           | 1.6320         | 0.0121             | 1.6681         | 0.0140             | 1.6924         | 0.0157             | 1.28548         | 0.703             |
| 4.009           | 1.6441         | 0.0242             | 1.6820         | 0.0279             | 1.7081         | 0.0314             | 1.30349         | 0.705             |

| Δn <sub>∞</sub><br>ber. | Δr <sub>∞</sub> | Δn <sub>α</sub>   |                   | Δn <sub>β</sub> |                   | Δn <sub>γ</sub>   |                   | beob.                             |                                   |
|-------------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|                         |                 | beob.             | ber.              | beob.           | ber.              | beob.             | ber.              | Δn <sub>β</sub> - Δn <sub>α</sub> | Δn <sub>γ</sub> - Δn <sub>α</sub> |
| 0.31 <sub>2</sub>       | 7.74            | 0.36 <sub>9</sub> | 0.38 <sub>9</sub> | 8.23            | 0.42 <sub>2</sub> | 0.46 <sub>3</sub> | 0.05 <sub>3</sub> | 0.09 <sub>4</sub>                 | 0.09 <sub>4</sub>                 |
| 0.31 <sub>8</sub>       | 7.77            | 0.37 <sub>5</sub> | 0.39 <sub>5</sub> | 8.26            | 0.42 <sub>2</sub> | 0.47 <sub>0</sub> | 4 <sub>7</sub>    | 9 <sub>5</sub>                    | 9 <sub>5</sub>                    |
| 0.31 <sub>4</sub>       | 7.74            | 0.37 <sub>1</sub> | 0.39 <sub>1</sub> | 8.23            | 0.42 <sub>3</sub> | 0.46 <sub>8</sub> | 5 <sub>2</sub>    | 9 <sub>7</sub>                    | 9 <sub>7</sub>                    |
| 0.31 <sub>6</sub>       | 7.74            | 0.37 <sub>3</sub> | 0.39 <sub>3</sub> | 8.23            | 0.42 <sub>1</sub> | 0.46 <sub>8</sub> | 5 <sub>8</sub>    | 9 <sub>5</sub>                    | 9 <sub>5</sub>                    |
|                         |                 |                   |                   |                 |                   |                   | 0.05 <sub>2</sub> | 0.09 <sub>5</sub>                 | 0.09 <sub>5</sub>                 |

$$18. 10^3(\Delta n_{\beta} - \Delta n_{\alpha})$$

$$= \frac{10^5}{m} \left[ \left( \frac{n - n_0}{n_0} \right)_{\beta} - \left( \frac{n - n_0}{n_0} \right)_{\alpha} \right].$$

$$19. 10^3(\Delta n_{\gamma} - \Delta n_{\alpha})$$

$$= \frac{10^5}{m} \left[ \left( \frac{n - n_0}{n_0} \right)_{\gamma} - \left( \frac{n - n_0}{n_0} \right)_{\alpha} \right].$$

|                   | Cl              | Br | NO <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> COO | S <sub>1/2</sub> | SH              | Cl | Br | NO <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> COO | S <sub>1/2</sub> | SH  |
|-------------------|-----------------|----|-----------------|---------------------|------------------|-----------------|----|----|-----------------|---------------------|------------------|-----|
| Na                |                 |    |                 |                     | 44               | 87              |    |    |                 |                     | 72               | 141 |
| K                 |                 |    |                 |                     | 46               | 70 <sub>5</sub> |    |    |                 |                     | 79               | 133 |
| Ag                |                 |    | 49              |                     |                  |                 |    |    | 85              |                     |                  |     |
| Mg <sup>1/2</sup> |                 | 51 |                 |                     |                  |                 |    | 90 |                 |                     |                  |     |
| Cd <sup>1/2</sup> | 30              | 54 |                 |                     |                  |                 | 56 | 92 |                 |                     |                  |     |
| Pb <sup>1/2</sup> |                 |    |                 | 52                  |                  |                 |    | 84 |                 | 94                  |                  |     |
| Jn <sup>1/3</sup> |                 | 48 |                 |                     |                  |                 |    |    | 70              |                     |                  |     |
| La <sup>1/3</sup> |                 |    | 35              |                     |                  |                 |    |    | 80              |                     |                  |     |
| Sm <sup>1/3</sup> |                 |    | 48              |                     |                  |                 |    |    |                 |                     |                  |     |
| Ti <sup>1/3</sup> | 32              |    |                 |                     |                  |                 | 57 |    |                 |                     |                  |     |
| Sn <sup>1/4</sup> | 29              |    |                 |                     |                  |                 | 46 |    |                 |                     |                  |     |
| Th <sup>1/4</sup> | 31              |    |                 |                     |                  |                 | 56 |    |                 |                     |                  |     |
| Mittel            | 30 <sub>5</sub> | 51 | 44              | 52                  | 45               | 79              | 54 | 89 | 78              | 94                  | 75 <sub>5</sub>  | 137 |

## Inhaltsverzeichnis.

|                                                                                           | Seite |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| 1. Einleitung . . . . .                                                                   | 5     |
| 2. Herstellung, Dichte und Dissoziationsgrad der<br>Lösungen . . . . .                    | 6     |
| 3. Bestimmung der Brechungskoeffizienten . . . . .                                        | 13    |
| 4. Berechnung der Tabellen . . . . .                                                      | 15    |
| 5. Ergebnisse                                                                             |       |
| a) Salzlösungen in Wasser . . . . .                                                       | 21    |
| b) Über zeitliche Änderung der Lichtbrechung<br>infolge chemischer Umwandlungen . . . . . | 25    |
| c) Über das Refraktionsäquivalent des Schwefels<br>und Phosphors . . . . .                | 28    |
| 6. Zusammenfassung . . . . .                                                              | 30    |

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn **Prof. Dr. A. Heydweiller**, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Überlassung des Themas, sowie für das stets fördernde Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, und die wertvollen Ratschläge, die er mir bei Ausführung derselben erteilte.

---

## Lebenslauf.

---

Ich, Adolf Karl Christian Rudolf Kümmel, Sohn des Strafanstaltsinspektors Paul Kümmel zu Dreibergen bei Bützow i. M., wurde am 30. September 1891 zu Schwerin i. M. geboren und im ev.-luth. Glauben erzogen. Von meinem 9. Lebensjahr an besuchte ich das Realgymnasium zu Bützow, das ich Ostern 1910 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Von Ostern 1910 bis Michaelis 1911 studierte ich in Kiel, von Michaelis 1911 bis Michaelis 1914 in Rostock Mathematik, Physik und Chemie. Das Examen rigorosum bestand ich am 1. August 1914 mit dem Prädikat magna cum laude.

---

$$\text{II.} = 10^3 (\Delta_{n_\gamma} - \Delta_{n_\alpha})$$
[illegible]





